

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 2 日  
Date of Application:

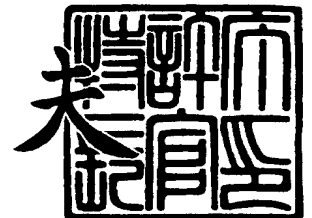
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 1 6 9 3 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 1 1 6 9 3 3 ]

出      願      人                      コニカミノルタエムジー株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2607657

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカメディカルアンドグラフィック株式会社内

【氏名】 高林 敏行

【特許出願人】

【識別番号】 303000420

【氏名又は名称】 コニカメディカルアンドグラフィック株式会社

【代表者】 河浦 照男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201571

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性光線硬化型インクジェットインク組成物、それを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光酸発生剤として活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩を含有し、かつ光重合性化合物としてオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 2】 ベンゼンを発生しないオニウム塩が、スルホニウム塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 3】 ベンゼンを発生しないオニウム塩が、ヨードニウム塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 4】 塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 5】 ノニオン性の界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

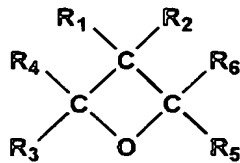
【請求項 6】 光重合性化合物として、少なくとも 1 種のオキシラン基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 7】 光重合性化合物として、少なくとも 1 種のオキセタン環を有する化合物を 25～90 質量%、少なくとも 1 種のオキシラン基を有する化合物を 10～70 質量%、少なくとも 1 種のビニルエーテル化合物を 0～40 質量% 含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 8】 前記オキセタン環を有する化合物の 1 種が、下記一般式 (E) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

## 【化 1】

## 一般式(E)



〔式中、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ水素原子または置換基を表す。ただし、 $R_3 \sim R_6$ で表される基の少なくとも1つは、置換基である。〕

【請求項 9】 25℃における粘度が、7～50 mPa・sであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 10】 インクジェット記録ヘッドより、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射して画像印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインク組成物が着弾した後、0.001～2.0 秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 11】 インクジェット記録ヘッドより、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射して画像印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインク組成物が着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が、2～20 μmであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 12】 インクジェット記録ヘッドより、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射して画像印刷を行う画像形成方法であって、該インクジェット記録ヘッドの各ノズルより吐出するインク液滴量が、2～15 p lであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 13】 インクジェット記録ヘッドより、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射

して画像印刷を行う画像形成方法であって、ラインヘッド方式のインクジェット記録ヘッドより噴射して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 14】 請求項 10～13 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法に用いるインクジェット記録装置であって、活性光線硬化型インクジェットインク組成物及びインクジェット記録ヘッドを 35～100℃に加熱した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、あらゆる記録材料に、様々な印字環境下においても、高精細な画像を安定に再現できる活性光線硬化型インクジェットインク組成物、それを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は簡便・安価に画像を作成出来るため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷など、様々な印刷分野に応用されてきている。特に、微細なドットを出射、制御する記録装置や、色再現域、耐久性、出射適性等を改善したインク及びインクの吸収性、色材の発色性、表面光沢などを飛躍的に向上させた専用紙を用い、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。今日のインクジェット記録方式の画質向上は、記録装置、インク、専用紙の全てが揃って初めて達成されている。

【0003】

しかしながら、専用紙を必要とするインクジェットシステムは、記録媒体が制限されること、記録媒体のコストアップが問題となる。そこで、専用紙と異なる被転写媒体へインクジェット方式により記録する試みが多数なされている。具体的には、室温で固形のワックスインクを用いる相変化インクジェット方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いる溶剤系インクジェット方式や、記録後紫外線（UV）光により架橋させる UV インクジェット方式などである。

【0004】

中でも、UVインクジェット方式は、ソルベント系インクジェット方式に比べ比較的low臭気であり、速乾性、インク吸収性の無い記録媒体への記録が出来る点で、近年注目されつつあり、例えば、特公平5-54667号、特開平6-200204号、特表2000-504778号において、紫外線硬化型インクジェットインクが開示されている。

#### 【0005】

しかしながら、これらのインクを用いたとしても、記録材料の種類や作業環境によって、着弾後のドット径が大きく変化してしまい、様々な記録材料に対して、高精細な画像を形成することは不可能である。

#### 【0006】

その中でも、特に、カチオン重合性化合物を用いた紫外線硬化型インクジェット用インクが提案されている（例えば、特許文献1～3参照。）が、これらの紫外線硬化型インクジェット用インクは、酸素阻害作用を受けることはないが、分子レベルの水分（湿度）の影響を受けやすいといった問題がある。すなわち、上記特許文献1～3に記載のカチオン重合性化合物を用いた活性光線硬化型インクジェットインク組成物は、光重合性化合物として、例えば、ダウ・ケミカル社製のUVR6110及びUVR6105、ダイセル化学社製のセロキサイド2021が用いられることが多く、これらの化合物は、印字環境（例えば、温度、湿度）により吐出安定性・硬化性が大きく変動し、また硬化収縮により皺が発生するという課題を抱えている。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開2001-220526号公報（特許請求の範囲及び実施例）

#### 【0008】

##### 【特許文献2】

特開2002-188025号公報（特許請求の範囲及び実施例）

#### 【0009】

##### 【特許文献3】

特開2002-317139号公報（特許請求の範囲及び実施例）

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、様々な印字環境下においても、あらゆる記録材料に対して、文字品質に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を非常に安定に記録することができる活性光線硬化型インクジェットインク組成物とそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

## 【0012】

1. 光酸発生剤として活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩を含有し、かつ光重合性化合物としてオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

## 【0013】

2. ベンゼンを発生しないオニウム塩が、スルホニウム塩であることを特徴とする前記1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

## 【0014】

3. ベンゼンを発生しないオニウム塩が、ヨードニウム塩であることを特徴とする前記1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

## 【0015】

4. 塩基性化合物を含有することを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

## 【0016】

5. ノニオン性の界面活性剤を含有することを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

## 【0017】

6. 光重合性化合物として、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を含有することを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型

インクジェットインク組成物。

【0018】

7. 光重合性化合物として、少なくとも1種のオキセタン環を有する化合物を25～90質量%、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を10～70質量%、少なくとも1種のビニルエーテル化合物を0～40質量%含有することを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【0019】

8. 前記オキセタン環を有する化合物の1種が、前記一般式(E)で表される化合物であることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【0020】

9. 25℃における粘度が、7～50 mPa・sであることを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【0021】

10. インクジェット記録ヘッドより、前記1～9項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射して画像印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインク組成物が着弾した後、0.001～2.0秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。

【0022】

11. インクジェット記録ヘッドより、前記1～9項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射して画像印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインク組成物が着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が、2～20 μmであることを特徴とする画像形成方法。

【0023】

12. インクジェット記録ヘッドより、前記1～9項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射して画像印刷



を行う画像形成方法であって、該インクジェット記録ヘッドの各ノズルより吐出するインク液滴量が、2～15 p lであることを特徴とする画像形成方法。

#### 【0024】

13. インクジェット記録ヘッドより、前記1～9項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク組成物を、記録材料上に噴射して画像印刷を行う画像形成方法であって、ラインヘッド方式のインクジェット記録ヘッドより噴射して画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

#### 【0025】

14. 前記10～13項のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いるインクジェット記録装置であって、活性光線硬化型インクジェットインク組成物及びインクジェット記録ヘッドを35～100℃に加熱した後、吐出することを特徴とするインクジェット記録装置。

#### 【0026】

本発明者は、活性光線硬化型インクジェットインク組成物（以下、活性光線硬化型インクあるいは単にインクともいう）において、光酸発生剤として活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩を含有し、かつ光重合性化合物としてオキセタン環を有する化合物を含有する活性光線硬化型インクジェットインク組成物により、飛躍的に吐出安定性および硬化性が改良され、印字環境（例えば、温度、湿度）に影響を受けずに、良好な吐出安定性・硬化性が得られることを見出し、本発明に至った次第である。

#### 【0027】

従来、UVI 6992（ダウ・ケミカル社製、トリアリールスルホニウム塩）を中心として、活性光線照射後に分解物としてベンゼンを発生する光酸発生剤を用いて、カチオン重合性のインク組成物が調製されていた。しかし、該インク組成物は、ベンゼンを発生するということで食品分野で用いられることが少ないばかりでなく、環境（温度、湿度）により吐出が不安定になるという問題も有り、該インクを用いてインクジェット記録で高精細な画像を形成することは不可能であった。また、ベンゼンを発生しないオニウム塩（光酸発生剤）としては、IRGACURE 250（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ジアリールヨ-

ドニウム塩)及びC I 5 1 0 2 (日本曹達社製、ジアリールヨードニウム塩)などが知られているが、これらを含めて、活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩を用いて安定に吐出が可能なインクジェットインク組成物を実用化した例はなかった。

#### 【0028】

特に、オキセタン環を含有する化合物と合わせて用いる場合、インクジェット記録をする上で重要な特性とされる吐出安定性が非常に良好となり、かつ硬化環境に左右されずにインクが記録材料上に着弾した後のD o t 径の制御が容易にでき、再現性よく高画質な画像を形成することができる、画期的な構成である。

#### 【0029】

また、活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩を光酸発生剤として用いる場合、塩基性化合物あるいはノニオン性の界面活性剤を併用すると、更に吐出安定性が向上し、好ましい。

#### 【0030】

更に好ましくは、光重合性化合物として、オキセタン環を有する化合物を25～90質量%、オキシラン基を有する化合物を10～70質量%、ビニルエーテル化合物0～40質量%とを含有することで、前記硬化性及び吐出安定性ともに向上する。

#### 【0031】

また、前記一般式(E)で表されるオキセタン化合物を用いることで、前記硬化性及び吐出安定性ともに格段に向上することを見出した。光重合性化合物としてオキセタン化合物のみ用いる場合、単官能オキセタン化合物とオキセタン環を2個以上有する多官能オキセタン化合物とを併用すると更に好ましい。

#### 【0032】

以下、本発明を詳細に説明する。

はじめに、本発明のインクに含有される活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩(光酸発生剤)について説明する。

#### 【0033】

本発明でいう「活性光線照射後にベンゼンを発生しない」とは、実質的にベン

ゼンを発生しないことを意味し、具体的には、インク組成物中にオニウム塩（光酸発生剤）を 5 質量％含有したインクを用いて、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  で約  $100\ \text{m}^2$  の画像を印字し、インク膜面を  $30^\circ\text{C}$  に保った状態で光酸発生剤が十分分解する量の活性光線を照射した際に発生するベンゼンの量が、 $5\ \mu\text{g}$  以下の極微量あるいは皆無であることを指す。該オニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩あるいはジアリールヨードニウム塩が好ましく、 $\text{S}^+$ あるいは $\text{I}^+$ と結合するベンゼン環に置換基を有するものであれば、上記条件を満たす。

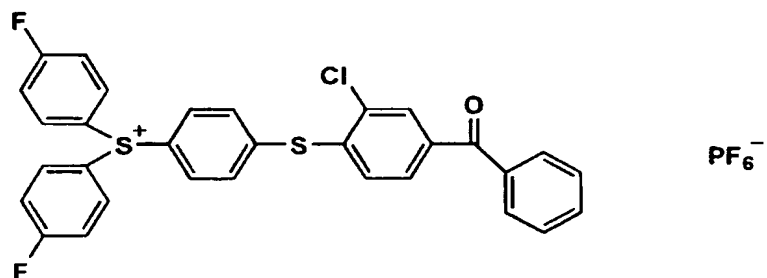
#### 【0034】

以下に、本発明に係る活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩（光酸発生剤）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

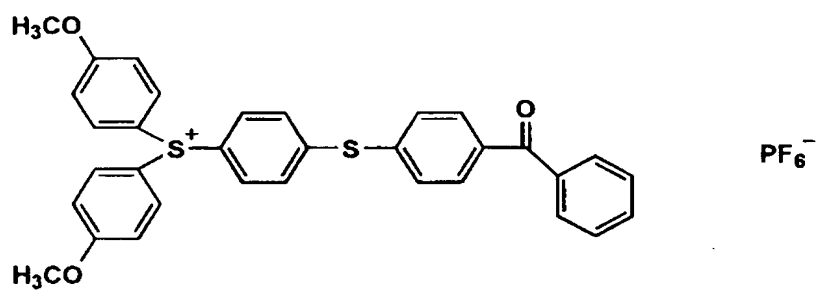
#### 【0035】

## 【化 2】

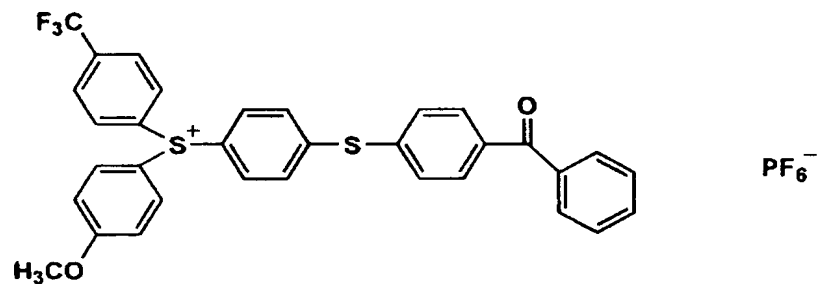
例示化合物S-1



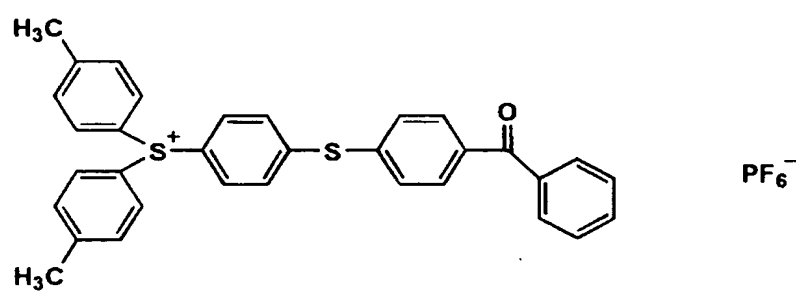
例示化合物S-2



例示化合物S-3



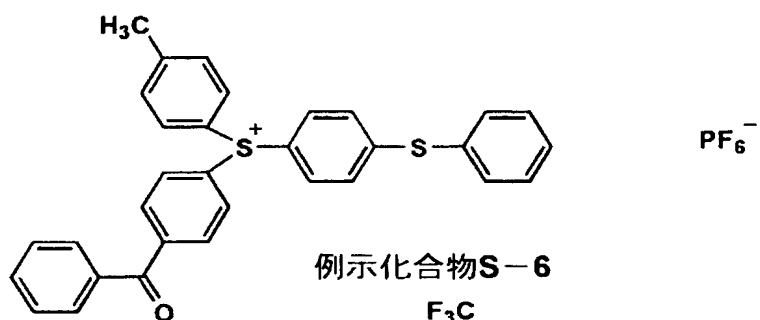
例示化合物S-4



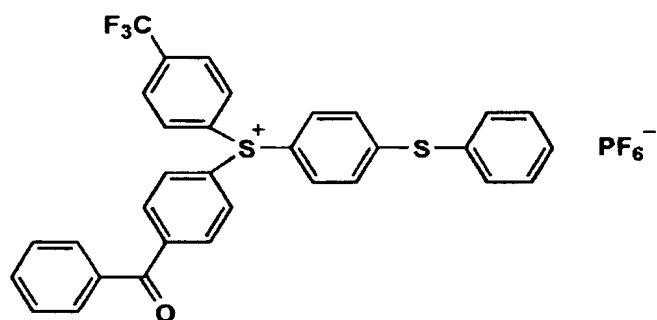
【0036】

## 【化3】

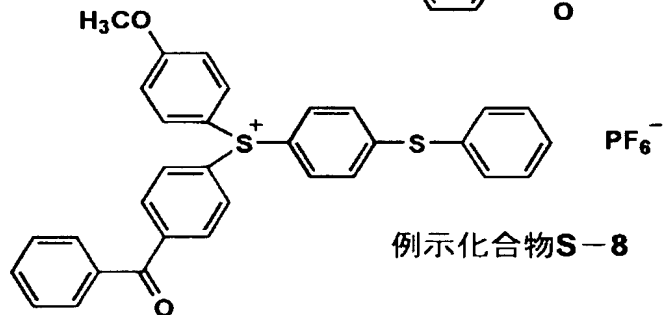
例示化合物S-5



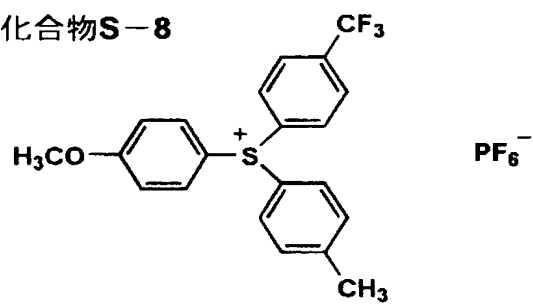
例示化合物S-6



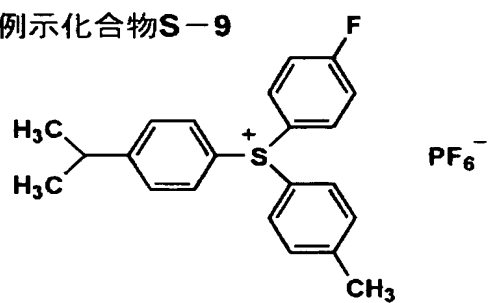
例示化合物S-7



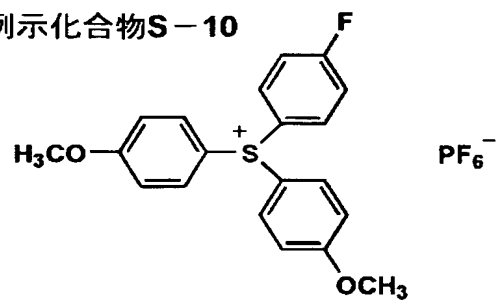
例示化合物S-8



例示化合物S-9



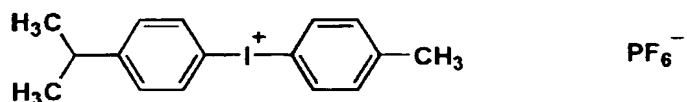
例示化合物S-10



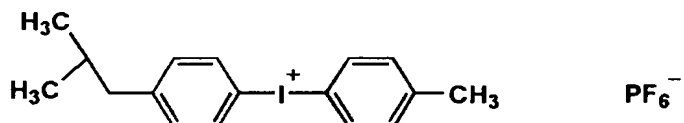
【0037】

## 【化 4】

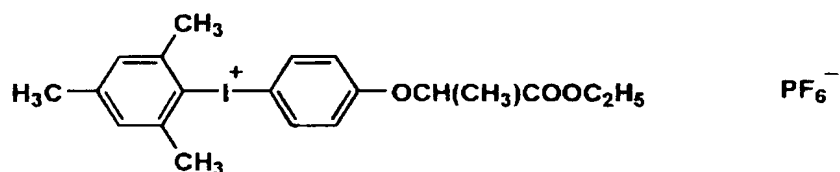
例示化合物I-1



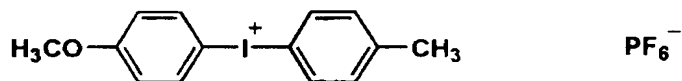
例示化合物I-2



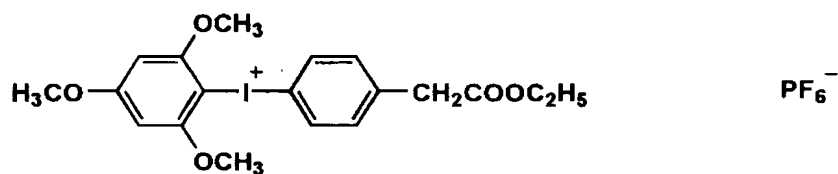
例示化合物I-3



例示化合物I-4



例示化合物I-5



## 【0038】

上記各化合物は、例えば、THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN Vol. 71 No. 11, 1998年、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、に記載の光酸発生剤と同様の公知の方法にて容易に合成することができる。

## 【0039】

本発明においては、更なる吐出安定性の向上のため、塩基性化合物を併用する

ことが好ましい。光酸発生剤として上述したようなヨードニウム塩を用いる場合には、特に有効である。

#### 【0040】

塩基性化合物としては、公知のあらゆるものを用いることができるが、代表的なものとして、塩基性アルカリ金属化合物、塩基性アルカリ土類金属化合物、アミンなどの塩基性有機化合物などが挙げられる。

#### 【0041】

塩基性アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）、アルカリ金属のアルコラート（例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド等）が挙げられる。

#### 【0042】

塩基性アルカリ土類金属化合物としては、同様に、アルカリ土類金属の水酸化物（例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等）、アルカリ金属のアルコラート（例えば、マグネシウムメトキシド等）が挙げられる。

#### 【0043】

塩基性有機化合物としては、アミンならびにキノリンおよびキノリジンなど含窒素複素環化合物などが挙げられるが、これらの中でも、光重合成モノマーとの相溶性の面からアミンが好ましく、例えば、オクチルアミン、ナフチルアミン、キシレンジアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジメチルアニリン、キヌクリジン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミンおよびトリエタノールアミンなどが挙げられる。

#### 【0044】

塩基性化合物を存在させる際の濃度は、光重合性モノマーの総質量に対して10～1000 ppm、特に20～500 ppmの範囲であることが好ましい。な

お、塩基性化合物は単独で使用しても複数を併用して使用してもよい。

【0045】

また、本発明においては、更なる吐出安定性の向上のため、ノニオン性界面活性剤を併用することが好ましい。

【0046】

本発明で使用されるノニオン性界面活性剤としては、特に制限はなく、例えば、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、第2級アルコールエトキシレート、第1級アルコールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、オレイルアルコールエトキシレート、ラウリルアルコールエトキシレート、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールオレート、ソルビタンステアリルエステル、ソルビタンオレイルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンオレイルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどの水酸基含有不飽和単量体が共重合されたアクリル樹脂、等が例示できる。更には、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルコール、またはグリコールエーテル類等が例示できる。ノニオン性界面活性剤は、単独であってももしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【0047】

本発明では、ノニオン性界面活性剤が、分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤であることが、特に好ましい。本発明で使用される分子中にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルアミンオキシド、パーフルオロアルキル含有オリゴマー、具体的には、例えば、「サーフロン (SURFLON) S-141」、「サーフロン S-145」、「サーフロン S-381」、「サーフロン S-383」、「サーフロン S-393」、「サーフロン SC-101」、「サーフロン SC-105」、「サーフロン KH-40」、「サーフロン SA-100」(以上、セイミケミカル(株)の製品)、「メガファッ



クF-171」、「メガファックF-172」、「メガファックF-173」、「メガファックF-177」、「メガファックF-178A」、「メガファックF-178K」、「メガファックF-179」、「メガファックF-183」、「メガファックF-184」、「メガファックF-815」、「メガファックF-470」、「メガファックF-471」（以上、大日本インキ化学工業（株）の製品）等が例示できる（参考文献；「13700の化学商品」、p1239-p1242、化学工業日報社（2000））。本発明のインクにおいて、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤は単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

#### 【0048】

本発明のインクにおいては、光重合性化合物としてオキセタン環を有する化合物を含むことが特徴である。

#### 【0049】

本発明で用いることのできるオキセタン化合物としては、オキセタン環を有する化合物であり、例えば、特開2001-220526号、同2001-310937号に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

#### 【0050】

また、本発明においては、更なる硬化性及び吐出安定性向上の観点から、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を含有することが好ましい。

#### 【0051】

光重合性モノマーとしては、各種公知のカチオン重合性のモノマーが使用出来る。例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892号、特開2001-40068号、特開2001-55507号、特開2001-310938号、特開2001-310937号、特開2001-220526号に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

#### 【0052】

エポキシ化合物には、以下の芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族

エポキシド等が挙げられる。

#### 【0053】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0054】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

#### 【0055】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

#### 【0056】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂

環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

#### 【0057】

また、本発明においては、AMES及び感作性などの安全性の観点から、オキシラン基を有するエポキシ化合物としては、エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化脂肪酸グリセライドの少なくとも一方であることが特に好ましい。

#### 【0058】

エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化脂肪酸グリセライドは、脂肪酸エステル、脂肪酸グリセライドにエポキシ基を導入したものであれば、特に制限はなく用いられる。

#### 【0059】

エポキシ化脂肪酸エステルとしては、オレイン酸エステルをエポキシ化して製造されたもので、エポキシステアリン酸メチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等が用いられる。また、エポキシ化脂肪酸グリセライドは、同様に、大豆油、アマニ油、ヒマシ油等をエポキシ化して製造されたもので、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油等が用いられる。

#### 【0060】

更に、本発明においては、公知のビニルエーテル化合物を用いることができる。

#### 【0061】

ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビ

ニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、オ-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

#### 【0062】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

#### 【0063】

本発明において、好ましくは、光重合性化合物として、オキセタン環を有する化合物を25～90質量%、オキシラン基を有する化合物を10～70質量%、ビニルエーテル化合物0～40質量%とを含有することであり、この構成とすることにより、硬化性及び吐出安定性がともに向上する。

#### 【0064】

また、本発明においては、更なる硬化性及び吐出安定性の向上のために、前記一般式(E)で表されるオキセタン環を有する化合物を用いることが、特に好ましい。

#### 【0065】

以下、本発明に係る前記一般式(E)で表されるオキセタン環を含有する化合物について説明する。

#### 【0066】

一般式(E)において、 $R_1 \sim R_6$ はそれぞれ水素原子または置換基を表し、このとき、 $R_3 \sim R_6$ が同時に水素原子を表すことがない。

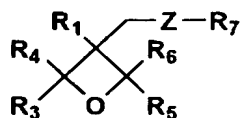
#### 【0067】

分子中に1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)～(5)で表される化合物を挙げることができる。

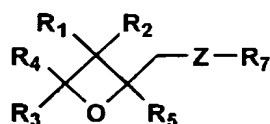
【0068】

【化5】

一般式(2)



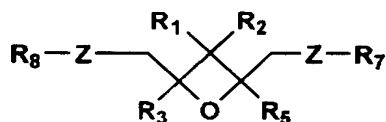
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



【0069】

上記一般式(2)～(5)において、Zはそれぞれ独立で、酸素または硫黄原子、あるいは主鎖に酸素または硫黄原子を含有してもよい2価の炭化水素基、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アシル基、アリール基、フリル基またはチエニル基、 $R_7$ 及び $R_8$ は、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基または3-ブテニル基等の炭

素数 1～6 個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基またはフェノキシエチル基等のアリール基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基またはペンチルカルボニル基等の炭素数 1～6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基またはブトキシカルボニル基等の炭素数 1～6 個のアルコキシカルボニル基、エトキシカルバモイル基、プロピルカルバモイル基またはブチルペンチルカルバモイル基等の炭素数 1～6 個のアルコキシカルバモイル基を表す。

## 【0070】

本発明で使用するオキセタン環含有化合物としては、上記一般式 (2)～(5) において、 $R_1$  が低級アルキル基、特にエチル基、 $R_7$  及び  $R_8$  がプロピル基、ブチル基、フェニル基またはベンジル基、 $Z$  が酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基であるものが好ましい。また、 $R_3 \sim R_6$  が同時に水素原子を表すことがない。

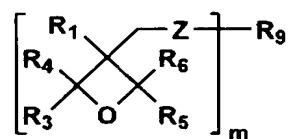
## 【0071】

分子中に 2 個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式 (6)、(7)、(13) で表される化合物を挙げることができる。

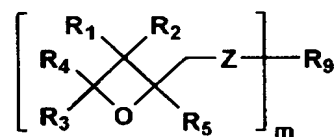
## 【0072】

## 【化 6】

## 一般式(6)



## 一般式(7)



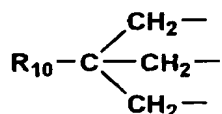
## 【0073】

上記一般式(6)及び(7)において、 $m$ は2、3または4、 $Z$ はそれぞれ独立で、酸素または硫黄原子、あるいは酸素または硫黄原子を含有してもよい2価の炭化水素基、 $R_1$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、フェニル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基またはフリル基、 $R_9$ は、例えば、下記一般式(8)で示される炭素数1～12の線形または分枝アルキレン基、線形または分枝ポリ(アルキレンオキシ)基、

【0074】

【化7】

一般式(8)



【0075】

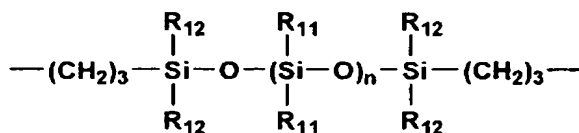
(一般式(8)中、 $R_{10}$ はメチル基、エチル基またはプロピル基等の低級アルキル基を表す。)

または、下記一般式(9)、(10)及び(11)からなる群から選択される多価基を表す。

【0076】

【化8】

一般式(9)



【0077】

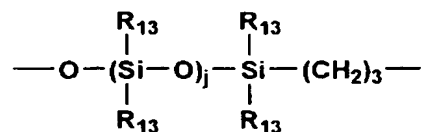
上記一般式(9)において、 $n$ は0または1～2000の整数、 $R_{11}$ はメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～10個のアルキル基及

び下記一般式(12)からなる群から選択される基を表す。

【0078】

【化9】

一般式(12)



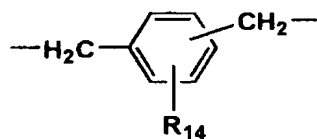
【0079】

上記一般式(12)において、jは0または1～100の整数、R<sub>13</sub>は1～10個の炭素原子を有するアルキル、R<sub>12</sub>はメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～10のアルキル基を表す。

【0080】

【化10】

一般式(10)



【0081】

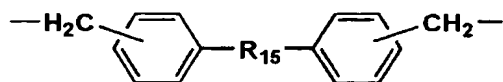
上記一般式(10)において、R<sub>14</sub>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～10個のアルキル基、炭素数1～10個のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシレート基またはカルボキシル基を表す。

【0082】



## 【化 1 1】

## 一般式(11)



## 【0083】

上記一般式(11)において、 $R_{15}$ は酸素原子、硫黄原子、NH、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>またはC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す。

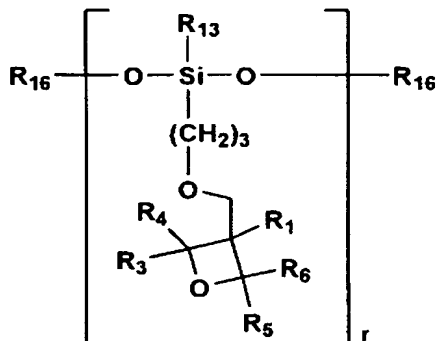
## 【0084】

本発明で使用されるオキセタン環を有する化合物として、上記一般式(6)、(7)においては、 $R_1$ が低級アルキル基、特にエチル基、 $R_9$ が、一般式(10)において $R_{14}$ が水素原子である基、ヘキサメチレン基、一般式(8)において $R_{10}$ がエチル基、一般式(9)、(12)において $R_{12}$ 及び $R_{13}$ がメチル基、Zは酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基であるものが好ましい。 $R_3 \sim R_6$ が同時に水素原子を表すことがない。

## 【0085】

## 【化 1 2】

## 一般式(13)



## 【0086】

一般式(13)において、 $r$ は25～200の整数であり、 $R_{13}$ は上記一般式(12)における $R_{13}$ と同義であり、 $R_{16}$ は炭素数1～4のアルキル基またはト

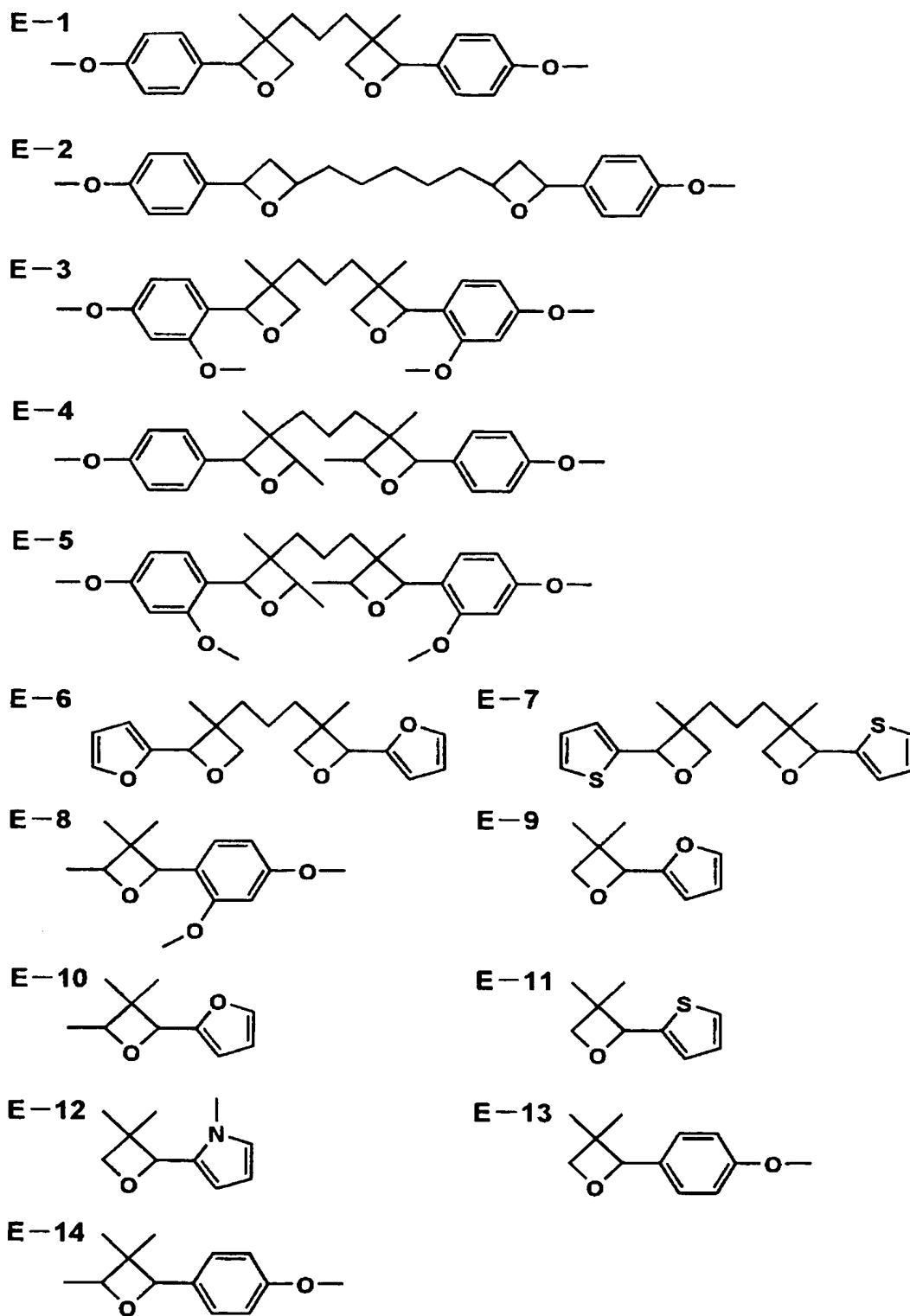
リアルキルシリル基である。R<sub>4</sub>～R<sub>6</sub>が同時に水素原子を表すことがない。

【 0 0 8 7 】

以下に一般式（E）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【 0 0 8 8 】

## 【化13】



【0089】

これらの化合物は「高分子科学と有機化学とのキャッチボール」の第4講に記載の方法をはじめ、下記文献を参考にすることで容易に合成できる。

【0090】

1) Hu Xianming, Richard M. Kellogg, Synthesis, 533-538, May (1995)

2) A. O. Fitton, J. Hill, D. Ejane, R. Miller, Synth., 12, 1140 (1987)

3) Toshiro Imai and Shinya Nishida, Can. J. Chem. Vol. 59, 2503-2509 (1981)

4) Nobujiro Shimizu, Shintaro Yamaoka, and Yuhō Tsuno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3853-3854 (1983)

5) Walter Fisher and Cyril A. Grob, Helv. Chim. Acta., 61, 2336 (1978)

6) Chem. Ber. 101, 1850 (1968)

7) "Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings", Part Two, Chapter IX, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York (1964)

8) H. A. J. Curless, "Synthetic Organic Photochemistry", Plenum, New York (1984)

9) M. Braun, Nachr. Chem. Tech. Lab., 33, 213 (1985)

10) S. H. Schroeter, J. Org. Chem., 34, 5, 1181 (1969)

11) D. R. Arnold, Adv. Photochem., 6, 301 (1968)

12) "Heterocyclic Compounds with Thr

ee-and Four-membered Rings", Part Two, Chapter IX, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York (1964)

また、本発明のインクにおいては、オキセタン環を1個含有する単官能オキセタン化合物とオキセタン環を2個以上含有する多官能オキセタン化合物とを併用することが、硬化後の膜強度と記録材料への密着性を向上させる上で更に好ましい。ただし、オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、インク組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、またインク組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。

【0091】

本発明の活性光線硬化型インクは、上述の活性光線硬化型組成物と共に、各種公知の染料及び／または顔料を含有しているが、好ましくは顔料を含有する。

【0092】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

C. I Pigment Yellow-1、3、12、13、14、17、42、81、83、87、95、109、

C. I Pigment Orange-16、36、38、

C. I Pigment Red-5、22、38、48:1、48:2、48:4、49:1、53:1、57:1、63:1、101、144、146、185、

C. I Pigment Violet-19、23、

C. I Pigment Blue-15:1、15:3、15:4、18、27、29、60、

C. I Pigment Green-7、36、

C. I Pigment White-6、18、21、

C. I Pigment Black-7、

また、本発明において、プラスチックフィルムのような透明基材での色の隠蔽

性を上げる為に、白インクを用いることが好ましい。特に、軟包装印刷、ラベル印刷においては、白インクを用いることが好ましいが、吐出量が多くなるため、前述した吐出安定性、記録材料のカール・しわの発生の観点から、自ずと使用量に関しては制限がある。

#### 【0093】

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としては、例えば、Avecia社のSolspenseシリーズや、味の素ファインテクノ社のPBシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明の照射線硬化型インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

#### 【0094】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を0.08～0.5 $\mu$ mとすることが好ましく、最大粒径は0.3～10 $\mu$ m、好ましくは0.3～3 $\mu$ mとなるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。本発明のインクにおいては、色材濃度としては、インク全体の1質量%乃至10質量%であることが好ましい。

#### 【0095】

本発明の活性光線硬化型インクには、上記説明した以外に様々な添加剤を用いることができる。例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するため

のポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することができる。また、保存安定性を改良する目的で、公知のあらゆる塩基性化合物を用いることができるが、代表的なものとして、塩基性アルカリ金属化合物、塩基性アルカリ土類金属化合物、アミンなどの塩基性有機化合物などがあげられる。また、ラジカル重合性モノマーと開始剤を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。

#### 【0096】

本発明のインクにおいては、25℃における粘度が7～50 mPa・sであることが、硬化環境（温度・湿度）に関係なく吐出が安定し、良好な硬化性を得るために好ましい。

#### 【0097】

本発明で用いることのできる記録材料としては、通常のコート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、延伸ポリスチレン（OPS）フィルム、延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、延伸ナイロン（ONY）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム等を挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、ポリビニルアルコール（PVA）、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカー、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

#### 【0098】

これら、各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題とな

っていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含む、表面エネルギーが35～60mN/mの広範囲の記録材料に良好な高精細な画像を形成できる。

#### 【0099】

本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録材料のコスト、プリントの作製効率、各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺（ウェブ）な記録材料を使用する方が有利である。

#### 【0100】

次に、本発明の画像形成方法について説明する。

本発明の画像形成方法においては、上記のインクをインクジェット記録方式により記録材料上に吐出、描画し、次いで紫外線などの活性光線を照射してインクを硬化させる方法が好ましい。

#### 【0101】

本発明では、記録材料上にインクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が2～20 $\mu$ mであることが好ましい。スクリーン印刷分野の活性光線硬化型インクジェット記録では、総インク膜厚が20 $\mu$ mを越えているのが現状であるが、記録材料が薄いプラスチック材料であることが多い軟包装印刷分野では、前述した記録材料のカール・皺の問題でだけでなく、印刷物全体のこし・質感が変わってしまうという問題が有るため、過剰な膜厚のインク吐出は好ましくない。

#### 【0102】

尚、ここで「総インク膜厚」とは記録材料に描画されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の2色重ね（2次色）、3色重ね、4色重ね（白インクベース）のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

#### 【0103】

インクの吐出条件としては、インクジェット記録ヘッド及びインクを35～100℃に加熱し、吐出することが吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクは、温度変動による粘度変動幅が大きく、粘度変動はそのまま液滴サイズ、



液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク温度を上げながらその温度を一定に保つことが必要である。インク温度の制御幅としては、設定温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは設定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは設定温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ である。

#### 【0104】

また、本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が $2 \sim 15 \text{ p l}$ であることが好ましい。本来、高精細画像を形成するためには、液滴量がこの範囲であることが必要であるが、この液滴量で吐出する場合、前述した吐出安定性が特に厳しくなる。本発明によれば、インクの液滴量が $2 \sim 15 \text{ p l}$ のような小液滴量で吐出を行っても吐出安定性は向上し、高精細画像が安定して形成出来る。

#### 【0105】

本発明の画像形成方法においては、活性光線の照射条件として、インク着弾後 $0.001 \text{ 秒} \sim 2.0 \text{ 秒}$ の間に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは $0.001 \text{ 秒} \sim 1.0 \text{ 秒}$ である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングが出来るだけ早いことが特に重要となる。

#### 【0106】

活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭60-132767号に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第6,145,979号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらの何れの照射方法も用いることが出来る。

#### 【0107】

また、活性光線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後 $0.001 \sim 2.0 \text{ 秒}$ の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、全印字終了後、更に活性光線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性光線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

## 【0108】

従来、UVインクジェット方式では、インク着弾後のドット広がり、滲みを抑制のために、光源の総消費電力が1 kW・h rを超える高照度の光源が用いられるのが通常であった。しかしながら、これらの光源を用いると、特に、シュリンクラベルなどへの印字では、記録材料の収縮があまりにも大きく、実質上使用出来ないのが現状であった。

## 【0109】

本発明では、254 nmの波長領域に最高照度をもつ活性光線を用いることが好ましく、総消費電力が1 kW・h r以上の光源を用いても、高精細な画像を形成出来、且つ、記録材料の収縮も実用上許容レベル内に収められる。

## 【0110】

本発明においては、更に活性光線を照射する光源の総消費電力が1 kW・h r未満であることが好ましい。総消費電力が1 kW・h r未満の光源の例としては、蛍光管、冷陰極管、LEDなどがあるが、これらに限定されない。

## 【0111】

次いで、本発明のインクジェット記録装置（以下、単に記録装置という）について説明する。

## 【0112】

以下、本発明の記録装置について、図面を適宜参照しながら説明する。尚、図面の記録装置はあくまでも本発明の記録装置の一態様であり、本発明の記録装置はこの図面に限定されない。

## 【0113】

図1は、本発明の記録装置の要部の構成を示す正面図である。記録装置1は、ヘッドキャリッジ2、記録ヘッド3、照射手段4、プラテン部5等を備えて構成される。この記録装置1は、記録材料Pの下にプラテン部5が設置されている。プラテン部5は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録材料Pを通過してきた余分な紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

## 【0114】

記録材料 P は、ガイド部材 6 に案内され、搬送手段（図示せず）の作動により、図 1 における手前から奥の方向に移動する。ヘッド走査手段（図示せず）は、ヘッドキャリッジ 2 を図 1 における Y 方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジ 2 に保持された記録ヘッド 3 の走査を行なう。

#### 【 0 1 1 5 】

ヘッドキャリッジ 2 は記録材料 P の上側に設置され、記録材料 P 上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッド 3 を複数個、吐出口を下側に配置して収納する。ヘッドキャリッジ 2 は、図 1 における Y 方向に往復自在な形態で記録装置 1 本体に対して設置されており、ヘッド走査手段の駆動により、図 1 における Y 方向に往復移動する。

#### 【 0 1 1 6 】

尚、図 1 ではヘッドキャリッジ 2 がホワイト（W）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）、ライトイエロー（L y）、ライトマゼンタ（L m）、ライトシアン（L c）、ライトブラック（L k）、ホワイト（W）の記録ヘッド 3 を収納するものとして描図を行なっているが、実施の際にはヘッドキャリッジ 2 に収納される記録ヘッド 3 の色数は適宜決められるものである。

#### 【 0 1 1 7 】

記録ヘッド 3 は、インク供給手段（図示せず）により供給された活性光線硬化型インク（例えば UV 硬化インク）を、内部に複数個備えられた吐出手段（図示せず）の作動により、吐出口から記録材料 P に向けて吐出する。記録ヘッド 3 により吐出される UV インクは色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することに伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

#### 【 0 1 1 8 】

記録ヘッド 3 は記録材料 P の一端からヘッド走査手段の駆動により、図 1 における Y 方向に記録材料 P の他端まで移動するという走査の間に、記録材料 P における一定の領域（着弾可能領域）に対して UV インクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。

## 【0119】

上記走査を適宜回数行ない、1領域の着弾可能領域に向けてUVインクの吐出を行なった後、搬送手段で記録材料Pを図1における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行ないながら、記録ヘッド3により上記着弾可能領域に対し、図1における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対してUVインクの吐出を行なう。

## 【0120】

上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段及び搬送手段と連動して記録ヘッド3からUVインクを吐出することにより、記録材料P上にUVインク滴の集合体からなる画像が形成される。

## 【0121】

照射手段4は特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプ及び特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。ここで、紫外線ランプとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザー、熱陰極管、冷陰極管、ブラックライト、LED (light emitting diode) 等が適用可能であり、帯状のメタルハライドランプ、冷陰極管、水銀ランプもしくはブラックライトが好ましい。特に、波長254nmの紫外線を発光する低圧水銀ランプ、熱陰極管、冷陰極管及び殺菌灯は、滲み防止、ドット径制御を効率よく行うことができる点で好ましい。熱陰極管を照射手段4の放射線源に用いることで、UVインクを硬化するための照射手段4を安価に作製することができる。

## 【0122】

照射手段4は、記録ヘッド3がヘッド走査手段の駆動による1回の走査によってUVインクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置（UVインクジェットプリンタ）1で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

## 【0123】

照射手段4はヘッドキャリッジ2の両脇に、記録材料Pに対してほぼ平行に、固定して設置される。

## 【0124】

前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッド3全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段4と記録材料Pの距離 $h_1$ より、記録ヘッド3のインク吐出部31と記録材料Pとの距離 $h_2$ を大きくしたり( $h_1 < h_2$ )、記録ヘッド3と照射手段4との距離 $d$ を離したり( $d$ を大きく)することが有効である。又、記録ヘッド3と照射手段4の間を蛇腹構造7にすると更に好ましい。

## 【0125】

ここで、照射手段4で照射される紫外線の波長は、照射手段4に備えられた紫外線ランプ又はフィルターを交換することで適宜変更することができる。

## 【0126】

本発明のインクは、非常に吐出安定性が優れており、ラインヘッドタイプの記録装置を用いて画像形成する場合に、特に有効である。

## 【0127】

図2は、インクジェット記録装置の要部の構成の他の一例を示す上面図である。

## 【0128】

図2で示したインクジェット記録装置は、ラインヘッド方式と呼ばれており、ヘッドキャリッジ2に、各色のインクジェット記録ヘッド3を、記録材料Pの全幅をカバーするようにして、複数個、固定配置されている。

## 【0129】

一方、ヘッドキャリッジ2の下流側には、同じく記録材料Pの全幅をカバーするようにして、インク印字面全域をカバーするように配置されている照射手段4が設けられている。照射手段4に用いられる紫外線ランプは、図1に記載したのと同様のものを用いることができる。

## 【0130】

このラインヘッド方式では、ヘッドキャリッジ2及び照射手段4は固定され、記録材料Pのみが、搬送されて、インク出射及び硬化を行って画像形成を行う。

## 【0131】

**【実施例】**

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

**【0 1 3 2】****《インク組成物セットの調製》**

下記の方法に従って、表 1 ～ 6 に記載の組成からなるインク組成物セット 1 ～ 6 を調製した。

**【0 1 3 3】**

分散剤（P B 8 2 2 味の素ファインテクノ社製）を 3 質量部と、表 1 ～ 6 に記載の各光重合性化合物をステンレスビーカーに入れ、6 5℃のホットプレート上で加熱しながら 1 時間かけて攪拌、混合して溶解させた。次いで、この溶液に表 1 ～ 6 に記載の色材を添加した後、直径 1 mm のジルコニアビーズ 2 0 0 g と共にポリ瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて 2 時間分散処理を行った。次いで、ジルコニアビーズを取り除き、各光酸発生剤、酸増殖剤、界面活性剤等の各種添加剤を表 1 ～ 6 に記載の組み合わせで添加し、これをプリンター目詰まり防止のため 0. 8  $\mu$  m メンブランフィルターで濾過して、インク組成物セット 1 ～ 6 を調製した。

**【0 1 3 4】**

なお、上記調製した各インク組成物セットの各色インク粘度は、以下の通りである。粘度は、各色インクの最大及び最小粘度での粘度巾で表示した。

**【0 1 3 5】**

インク組成物セット 1：2 8 ～ 3 3 m P a · s

インク組成物セット 2：3 1 ～ 3 4 m P a · s

インク組成物セット 3：2 4 ～ 2 7 m P a · s

インク組成物セット 4：2 2 ～ 2 6 m P a · s

インク組成物セット 5：2 8 ～ 3 3 m P a · s

インク組成物セット 6：2 4 ～ 2 7 m P a · s

**【0 1 3 6】**

【表 1】

インク組成(質量%)						
インク 種類	色材		光重合性化合物		酸増殖剤	分散剤
	種類	添加量	*E1	*0		
インク組成物 セット 1 (比較例)	K	色材 1	4.0	27.0	0XT-221	PB822
	C	色材 2	4.0	19.0	11M	UV16992
	M	色材 3	5.0	18.0	1.0	3.0
	Y	色材 4	5.0	18.0	1.0	3.0
	W	色材 5	5.0	28.0	1.0	3.0
	Lk	色材 1	1.0	22.0	1.0	3.0
	Lc	色材 2	1.0	22.0	1.0	3.0
	Lm	色材 3	1.3	21.8	1.0	3.0
	Ly	色材 4	1.3	21.8	1.0	3.0

【0137】

【表 2】

インク組成(質量%)												
インク 種類	色材		光重合性化合物			酸増殖剤	界面活性剤		*1	光酸 発生剤	分散剤	
			*E1	*0	化合物							
	種類	添加量	セロキサイド 2021P	E-2	化合物	11M	0P-85R	F178k	化合物 S-5	PB822		
インク 組成物 セット2 (本発明)	K	色材1	4.0	34.4	50.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.5	3.0	
	C	色材2	4.0	24.9	60.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.0	3.0	
	M	色材3	5.0	23.9	60.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.0	3.0	
	Y	色材4	5.0	23.9	60.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.0	3.0	
	W	色材5	5.0	33.4	50.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.5	3.0	
	Lk	色材1	1.0	27.9	60.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.0	3.0	
	Lc	色材2	1.0	27.9	60.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.0	3.0	
	Lm	色材3	1.3	27.6	60.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.0	3.0	
Ly	色材4	1.3	27.6	60.0	1.0	0.10	0.02	5.0	2.0	3.0		

【0138】



【表 3】

インク組成(質量%)												
インク 種類	色材 種類      添加量		光重合性化合物			酸増殖剤 アクトプレス 11M	塩基性 化合物 *2	界面活性剤 F178k   F1405		*3	光酸 発生剤 化合物 S-2	分散剤 PB822
			*E2	*0								
			D-550XT-221	化合物 E-13								
インク 組成物 セット3 (本発明)	K	色材1	4.0	30.0	31.9	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
	C	色材2	4.0	30.0	32.4	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
	M	色材3	5.0	30.0	31.4	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
	Y	色材4	5.0	30.0	31.4	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
	W	色材5	5.0	30.0	30.9	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
	Lk	色材1	1.0	30.0	35.4	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
	Lc	色材2	1.0	30.0	35.4	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
	Lm	色材3	1.3	30.0	35.1	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0
Ly	色材4	1.3	30.0	35.1	20.0	3.0	0.10	0.02	0.02	5.0	3.0	

【0139】

【表 4】

インク組成(質量%)								
インク 種類	色材		光重合性化合物			酸増殖剤	光酸 発生剤	分散剤
	種類	添加量	*E1	セロキサイド 3000	*0			
インク 組成物 セット 4 (比較例)	K	色材 1	4.0	25.0	40.0	20.0	3.0	3.0
	C	色材 2	4.0	18.5	50.0	20.0	1.5	3.0
	M	色材 3	5.0	17.5	50.0	20.0	1.5	3.0
	Y	色材 4	5.0	17.5	50.0	20.0	1.5	3.0
	W	色材 5	5.0	25.5	40.0	20.0	1.5	3.0

【0140】

【表 5】

インク組成(質量%)													
インク 種類	色材		光重合性化合物					酸増殖剤	塩基性 化合物	界面活性剤		光酸 発生剤	分散剤
			*E1	*E2	*0		*3						
	種類	添加量	セロキサイド 3000	E-4030	化合物 E-4	0XT-211		化合物2	*4	0P-85R	F470	化合物 I-3	PB822
K	色材1	4.0	11.7	15.0	40.0	15.0	3.0	0.20	0.10	0.02	5.0	3.0	3.0
C	色材2	4.0	16.7	15.0	35.0	15.0	3.0	0.20	0.10	0.02	5.0	3.0	3.0
M	色材3	5.0	15.7	15.0	35.0	15.0	3.0	0.20	0.10	0.02	5.0	3.0	3.0
Y	色材4	5.0	15.7	15.0	35.0	15.0	3.0	0.20	0.10	0.02	5.0	3.0	3.0
W	色材5	5.0	5.7	20.0	40.0	15.0	3.0	0.20	0.10	0.02	5.0	3.0	3.0

【 0 1 4 1 】

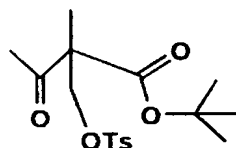
【表 6】

インク組成物 セット 6 (本発明)	インク組成(質量%)										
	インク 種類	色材		光重合性化合物		酸増殖剤	塩基性 化合物	界面 活性剤	*5	光酸 発生剤	分散剤
		種類	添加量	*0							
				化合物 E-1	化合物 E-13						
K	色材 1	4.0	61.9	20.0	3.0	0.1	0.02	5.0	3.0	3.0	
C	色材 2	4.0	63.4	20.0	1.5	0.1	0.02	5.0	3.0	3.0	
M	色材 3	5.0	62.4	20.0	1.5	0.1	0.02	5.0	3.0	3.0	
Y	色材 4	5.0	62.4	20.0	1.5	0.1	0.02	5.0	3.0	3.0	
W	色材 5	5.0	62.4	20.0	1.5	0.1	0.02	5.0	3.0	3.0	

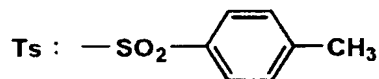
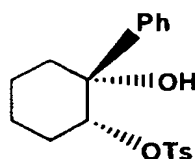
【 0 1 4 2 】

## 【化 1 4】

化合物1



化合物2



## 【0 1 4 3】

表 1 ～ 6 に記載の各インクと各化合物、表示の詳細は、以下の通りである。

K: 濃ブラックインク

C: 濃シアンインク

M: 濃マゼンタインク

Y: 濃イエローインク

W: ホワイトインク

Lk: 淡ブラックインク

Lc: 淡シアンインク

Lm: 淡マゼンタインク

Ly: 淡イエローインク

色材 1: C. I. pigment Black 7

色材 2: C. I. pigment Blue 15:3

色材 3: C. I. pigment Red 57:1

色材 4: C. I. pigment Yellow 13

色材 5: 酸化チタン (アナターゼ型 平均粒径 0.20 μm)

〔光重合性化合物〕

\*E1: 脂環式エポキシ化合物

セロキサイド 2021P: ダイセル化学工業社製

セロキサイド 3000: ダイセル化学工業社製

\*E2：エポキシ化脂肪酸イソブチル

D-55：アデカサイザーD-55（旭電化工業社製 エポキシ化脂肪酸ブチル エポキシ化合物）

E-4030：サンソサイザーE-4030（新日本理化社製 エポキシ化脂肪酸ブチル）

\*O：オキセタン化合物

OXT-211：3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン（東亜合成社製）

OXT-221：ジ〔1-エチル（3-オキセタニル）〕メチルエーテル（東亜合成社製）

〔酸増殖剤〕

アクプレス11M：日本ケミックス社製

〔光酸発生剤〕

UVI6992：トリフェニルスルホニウム塩（サイラキュアUVI6992 ユニオンカーバイド社製）プロピレンカーボネート50%溶液

〔界面活性剤〕

F178k：メガファックスF178k パーフルオロアルキル基含有アクリルオリゴマー（大日本インキ化学工業社製）

OP-85R：ノニオンOP-85R（ソルビタンエステル型ノニオン性界面活性剤）ソルビタントリオレエート HLB=1.8（日本油脂社製）

F1405：メガファックスF1405 パーフルオロアルキル基含有エチレンオキサイド付加物（大日本インキ化学工業社製）

F470：メガファックスF470 パーフルオロアルキル基含有アクリルオリゴマー（大日本インキ化学工業社製）

TF907：メガファックスEXP TF907 パーフルオロアルキル基含有エチレンオキサイド付加物（大日本インキ化学工業社製）

〔分散剤〕

PB822：味の素ファインテクノ社製

〔その他〕

- \* 1 :  $\gamma$ -カプロラクトン (試薬 関東化学社製)
- \* 2 : N-エチルジエタノールアミン (塩基性化合物)
- \* 3 : プロピレンカーボネート (試薬 関東化学社製)
- \* 4 : トリブチルアミン (塩基性化合物)
- \* 5 :  $\gamma$ -ブチロラクトン (試薬 関東化学社製)

#### 《インクジェット画像形成方法》

ピエゾ型インクジェットノズルを備えた図1に記載の構成からなるインクジェット記録装置に、上記調製した各インク組成物セット1～3を装填し、表7に記載の各表面エネルギーを有する巾600mm、長さ500mの長尺の各記録材料へ、下記の画像記録を連続して行った。インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなり、前室タンクからヘッド部分まで断熱して50℃の加温を行った。ピエゾヘッドは、2～15p1のマルチサイズドットを720×720dpiの解像度で吐出できるよう駆動して、各インクを連続吐出した。各インクが着弾した後、キャリアッジ両脇のランプユニットにより、瞬時(着弾後2秒未満)に表7に記載の照射光源Aとして熱陰極管より紫外線照射してインクを硬化した。画像記録後に、総インク膜厚を測定したところ、2.3～13 $\mu$ mの範囲であった。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。

#### 【0144】

次いで、図2に記載のラインヘッド方式のインクジェット記録装置により、インク組成物セット4～6を用いて、照射光源Bとして2本の低圧水銀ランプ(線光源)より紫外線照射してインクを硬化し、同様にして各画像を形成した。

#### 【0145】

上記2つの方式により、10℃、20%RHの環境下、25℃、50%RHの環境下及び30℃、80%RHの環境下の3条件で印字を行った。

#### 【0146】

なお、表7に記載の各照射光源の詳細は、以下の通りである。

照射光源A：熱陰極管(ニッポ社製U字管 光源消費電力1kW・hr未満)

照射光源B：低圧水銀ランプ(岩崎電気社製 特注品)

また、表 7 に記載の各照射光源の照度は、ウシオ電機社製の U R S 4 0 で 2 2 0 ～ 4 2 0 n m の積算照度を測定して表示した。

【 0 1 4 7 】

また、表 7 に記載の各記録材料の略称の詳細は、以下の通りである。

O P P : o r i e n t e d   p o l y p r o p y l e n e

P E T : p o l y e t h y l e n e   t e r e p h t h a l a t e

シュリンク O P S : 市販のシュリンク用途の o r i e n t e d   p o l y s t  
y r e n e

【 0 1 4 8 】



【表 7】

試料 番号	インク セット 番号	記録材料		照射条件					備考	
		種類	表面 エネルギー mN/m	照射光源	照射方法(面積)		照射時期 (着弾後)	記録材料面上		
					照射 位置	光源		ピーク波長 nm		最高照度 mW/cm <sup>2</sup>
1	1	OPP	38	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	比較例
2	1	PET	53	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	比較例
3	1	シュリンクOPS	39	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	比較例
4	1	キヤスコート紙	吸収性記録材料	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	比較例
5	2	OPP	38	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
6	2	PET	53	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
7	2	シュリンクOPS	39	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
8	2	キヤスコート紙	吸収性記録材料	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
9	3	OPP	38	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
10	3	PET	53	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
11	3	シュリンクOPS	39	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
12	3	キヤスコート紙	吸収性記録材料	A	*1	線光源	0.2秒後	254	12	本発明
13	4	OPP	38	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	比較例
14	4	PET	53	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	比較例
15	4	シュリンクOPS	39	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	比較例
16	4	キヤスコート紙	吸収性記録材料	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	比較例
17	5	OPP	38	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明
18	5	PET	53	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明
19	5	シュリンクOPS	39	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明
20	5	キヤスコート紙	吸収性記録材料	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明
21	6	OPP	38	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明
22	6	PET	53	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明
23	6	シュリンクOPS	39	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明
24	6	キヤスコート紙	吸収性記録材料	B	*2	線光源	0.1秒後	254	40	本発明

\*1: 記録ヘッド両端(図 1 方式)

\*2: 記録材料搬送方向下流位置(図 2 方式)

【0149】

《インクジェット記録画像の評価》

上記画像形成方法で記録した各画像について、下記の各評価を行った。

【0 1 5 0】

〔文字品質の評価〕

Y、M、C、K各色インクを用いて、目標濃度で6ポイントMS明朝体文字を印字し、文字のガサツキをルーペで拡大評価し、下記の基準に則り文字品質の評価を行った。

【0 1 5 1】

◎：ガサツキなし

○：僅かにガサツキが見える

△：ガサツキが見えるが、文字として判別でき、ギリギリ使えるレベル

×：ガサツキがひどく、文字がかすれていて使えないレベル

〔色混じり（滲み）の評価〕

720dpiで、Y、M、C、K各色1dotが隣り合うように印字し、隣り合う各色dotをルーペで拡大し、滲みによる色混じりを目視観察し、下記の基準に則り色混じりの評価を行った。

【0 1 5 2】

◎：隣り合うdot形状が真円を保ち、滲みの発生がない

○：隣り合うdot形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みの発生がない

△：隣り合うdotが少し滲んでいてdot形状が少しくずれているが、ギリギリ使えるレベル

×：隣り合うdotが滲んで混じりあっており、使えないレベル

以上により得られた各評価結果を、表8に示す。

【0 1 5 3】

【表 8】

試料 番号	10℃、20%RH		25℃、50%RH		30℃、80%RH		備 考
	文字品質	色混じり (滲み)	文字品質	色混じり (滲み)	文字品質	色混じり (滲み)	
1	△	△	×	△	×	×	比較例
2	○	×	×	×	×	×	比較例
3	○	△	×	×	×	×	比較例
4	○	△	△	×	△	×	比較例
5	○	◎	○	◎	○	○	本発明
6	◎	○	◎	○	○	○	本発明
7	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
8	◎	◎	◎	○	○	○	本発明
9	○	◎	○	◎	○	○	本発明
10	◎	○	◎	○	◎	○	本発明
11	◎	◎	◎	○	◎	○	本発明
12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
13	○	○	×	×	×	×	比較例
14	○	○	△	×	×	×	比較例
15	○	○	△	×	×	×	比較例
16	○	○	△	×	△	×	比較例
17	○	◎	○	○	○	○	本発明
18	○	○	○	○	○	○	本発明
19	○	○	○	○	○	○	本発明
20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明
21	○	◎	○	◎	○	◎	本発明
22	◎	○	◎	○	◎	○	本発明
23	○	◎	○	○	○	○	本発明
24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明

## 【0154】

表 8 より明らかなように、本発明に係る構成からなる画像形成方法は、比較例に対し、様々な印字環境下においても、あらゆる記録材料に対して、文字品質が優れ、色混じり（滲み）の発生もない高精細な画像を記録することができることが分かる。

## 【0155】

## 【発明の効果】

本発明により、様々な印字環境下においても、あらゆる記録材料に対して、文字品質に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を非常に安定に記録することができる活性光線硬化型インクジェットインク組成物とそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す正面図である。

【図 2】

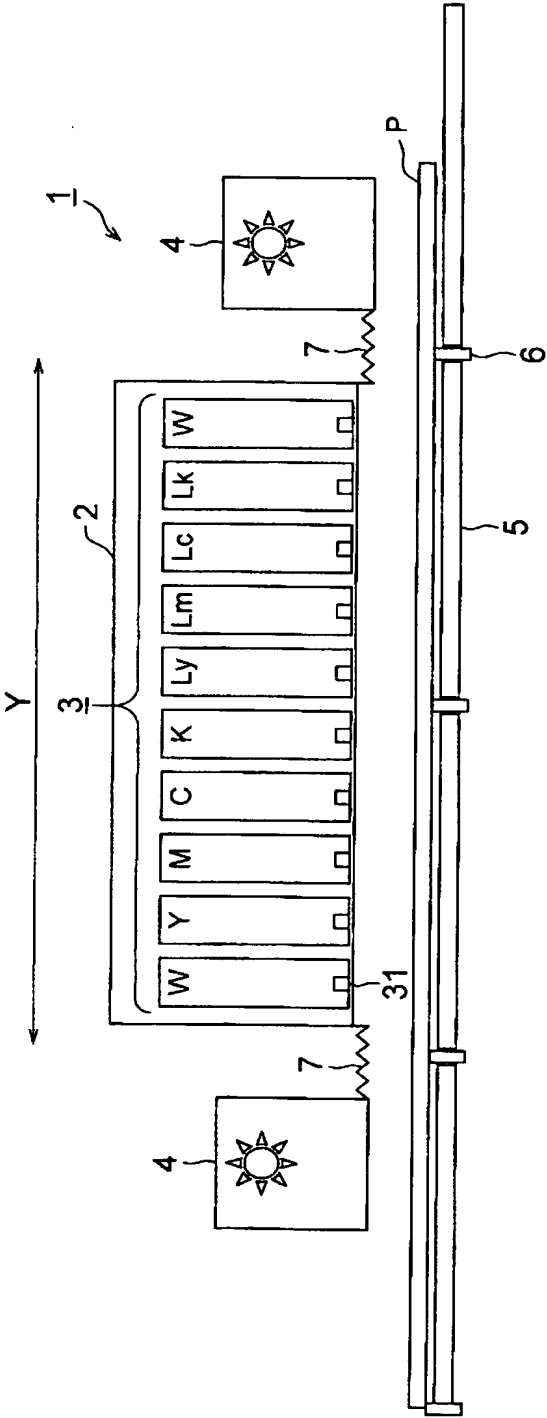
本発明のインクジェット記録装置の要部の構成の他の一例を示す上面図である。

【符号の説明】

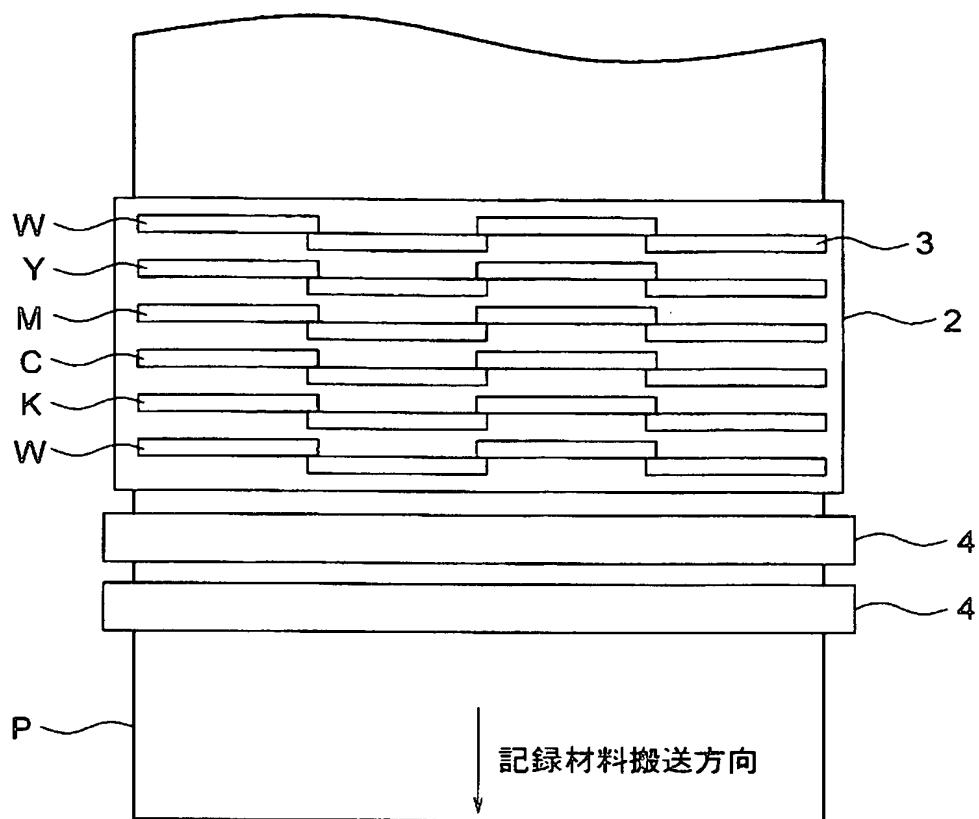
- 1 インクジェット記録装置
- 2 ヘッドキャリッジ（遮光）
- 3 インクジェット記録ヘッド
  - 3 1 インク吐出口
- 4 照射手段
- 5 プラテン部
- 6 ガイド部材
- 7 蛇腹構造
- P 記録材料

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、様々な印字環境下においても、あらゆる記録材料に対して、文字品質に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を非常に安定に記録することができる活性光線硬化型インクジェットインク組成物とそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【解決手段】 光酸発生剤として活性光線照射後にベンゼンを発生しないオニウム塩を含有し、かつ光重合性化合物としてオキセタン環を有する化合物を含有することを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインク組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 6 9 3 3
受付番号	5 0 3 0 0 6 6 6 0 3 3
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 4 月 22 日
-------	------------------

次頁無



特願 2 0 0 3 - 1 1 6 9 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 0 3 0 0 0 4 2 0 ]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカメディカルアンドグラフィック株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタエムジー株式会社